

нию с дистиллированной водой и системами, состоящими из индивидуальных гидрогелей. Полученные параметры говорят об избытке кинетически свободных ионов водорода в водных растворах. В процессе активации интергелевой системы при мольном соотношении полимеров гПМАК:гП4ВП равным 5:1 происходит резкое увеличение значения степени набухания гидрогеля П4ВП, связанное изменением конформации полимера в результате взаимного отталкивания одноименно заряженных звеньев, в связи с присоединением полиоснованием гП4ВП протона, образованного в результате диссоциации карбоксильной группы поликислоты.

В процессе сорбции ионов лантана наблюдается аномальная сорбция ионов лантана из водного раствора интергелевой системы при мольном соотношении полимеров гПМАК:гП4ВП равным 4:2, также высокие значения сорбции наблюдаются при других соотношениях гидрогелей, которые значительно превышают сорбционную способность индивидуальных исходных полимерных гидрогелей. По данным электрохимических свойств установлено, что удельная электропроводность растворов плавно уменьшается в течении 24 часов сорбции, проходя через небольшой максимум через 6 часов после начала процесса. Данные по остаточной концентрации соли в растворе указывают на значительную сорбцию ионов лантана; макси-

мум сорбции достигается спустя 24 часов после начала процесса для всех соотношений гидрогелей, при этом наибольшую сорбционную активность проявило интергелевая система в мольном соотношении гидрогелей ПМАК:П4ВП, как 4:2 со степенью извлечения La^{3+} , равной 90,9%. Данный показатель превышает степень сорбции ионов лантана индивидуальными гидрогелями полиметакриловой кислоты и поли-4-винилпиридина, которые имеют значения 71,0% и 59,6% соответственно. Более того, исходя из данных рН растворов, одновременно происходит увеличение концентрации ионов водорода в течении процесса сорбции, за счет вытеснения ионов H^+ в структуре макромолекул полиметакриловой кислоты ионами La^{3+} . Так, наименьшие значения рН достигаются по истечении 24 часов, кроме того минимальное значение, рН=3,68 наблюдается при максимальном значении сорбции.

Активированные гидрогели полиметакриловой кислоты и поли-4-винилпиридина в интергелевой системе приобретают оптимальную конформацию для сорбции ионов La^{3+} при их дистанционном взаимодействии, что приводит к аномально высокой степени сорбции. Из-за низкой себестоимости, изученных в процессе сорбции, полимерных гидрогелей, они могут представлять промышленный интерес для технологического извлечения редкоземельных элементов из промышленных растворов.

ОКИСЛЕНИЕ АТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА В РАСПЛАВЕ

Р.А. Котомкин, А.С. Пименова, П.В. Викторovich, Д.А. Коголев, Р. Валиуллина
Научный руководитель – к.х.н., доцент ОХИ О.В. Ротарь

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30*

Практическое применение процессов окисления в промышленности нефтехимического синтеза имеет большое значение. Это обусловлено доступностью и низкой стоимостью окислителей, что позволяет заменить прежние способы получения многих веществ окислительными методами. Атактический полипропилен (АПП) является побочным продуктом при производстве товарного полипропилена. Выход АПП зависит от марочного ассортимента основного продукта.

При получении блок-сополимера этилена с пропиленом выход АПП составляет 4 мас.%, а при производстве ПП-0,5 мас.%. Реализация

АПП, как продукта, затруднена в связи с его свойствами: он имеет переменную молекулярную массу, плотность 850 кг/м³, температуру размягчения 70–90Т°С, характеристическую вязкость 0,46 дл/г, каучук подобную структуру.

Следовательно, повысить физико-химические свойства атактического полипропилена, тем самым, превратив данный полимер из отходов в один из видов сырья, можно путем проведения его модификации. Один из способов модификации – окисление АПП в расплаве кислородом воздуха.

Реакции окисление АПП могут осуществ-

Таблица 1. Зависимость кислотного числа во времени от количества пропущенного кислорода

Время, ч	Количество O ₂ , л	Кислотное число мг/г
1	0,63	1,5
1,25	1,26	3,2
1,5	1,89	4,592
6	3,15	27,03

вляться по трем направлениям:

1. Без разрыва углеродной цепи, т.е. число атомов углерода остается прежним. Процесс может протекать по насыщенному атому углерода, по двойным связям, которых содержатся в АПП до 10–13 % с образованием карбонильных и гидроксильных групп;

2. Возможно окисление по двойным и одинарным связям с разрывом углеродной цепи (связь С–Н) в АПП наиболее слабая.

Окисление АПП проводилась в расплаве при 150 °С, кислородом воздуха. Скорость подачи кислорода составляла:

$$0,0035 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{с}$$

Окисленный АПП выделялся из реакционной массы, после чего определялись следующие характеристики: температура размягчения, молекулярная масса и кислотное число (коэффициент кислотности) – количество едкого калия (КОН) в мг, израсходованного на нейтрализацию кислых соединений, содержащихся в 1 г анализируемого продукта. Содержание в АПП свободных кислот определяли объёмным титрованием раствором едкого калия навески продукта, растворенного в толуоле.

Список литературы

1. Нехорошев В.П., Тарасова О.И., Нехорошев С.В., Нехорошева А.В. // Вестник ЮГУ, 2015.– №2 (37).– С.123–128.

Кислотное число (КЧ) вычисляли по формуле:

$$\text{КЧ} = \frac{(a-b) \cdot 0,0056 \cdot K \cdot 1000}{g}, \quad (1)$$

где a – объем 0,1 н раствора КОН, пошедший на титрование анализируемого вещества, мл; b – объем 0,1 н раствора КОН, пошедшего на титрование холостой пробы, мл; 0,0056 – число грамм КОН в 1 мл 0,1 н раствора КОН; K – поправка на 0,1 н раствор КОН; g – навеска анализируемого вещества, г.

В ИК-спектре появляется интенсивная полоса поглощения при 1720 см⁻¹, что соответствует поглощению карбоксильной группы. Кроме того наблюдается широкая полоса поглощения при 3300 см⁻¹, свидетельствующая о появлении гидроксильной группы.

Молекулярную массу окисленного полипропилена (М) определяли методом криоскопии по понижению температуры замерзания растворителя. Молекулярную массу окисленного АПП определяли по формуле:

$$\Delta T_{\text{зам}} = K \frac{m_1 \cdot 1000}{M \cdot m_2}, \quad (2)$$

где K – криоскопическая константа, которая численно равна понижению температуры замерзания при растворении 1 моль вещества в 1 кг растворителя; m₁ – полимера, m₂ – масса растворителя.

Молекулярная масса окисленного (ОАПП) составляет 26000 по сравнению с исходным АПП – 30000. ОАПП может быть использован для получения продуктов с антиоксидантными свойствами.